

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003155429
PUBLICATION DATE : 30-05-03

APPLICATION DATE : 19-11-01
APPLICATION NUMBER : 2001353679

APPLICANT : SEIKO EPSON CORP;

INVENTOR : WILLIAM MARRiT;

INT.CL. : C09D 11/00 B41J 2/01 B41M 5/00

TITLE : AQUEOUS INK COMPOSITION FOR USE IN INKJET PRINTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous ink composition for inkjet recording that gives reliable printing performance and gives a recorded image having chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based ink prepared by using a water-soluble dye and has durability to a special paper and an ordinary paper.

SOLUTION: The aqueous ink composition for inkjet recording comprises water as the main solvent, at least one vat dye and at least one micelle-forming component. The micelle-forming component forms a micelle in an aqueous solution having a pH of higher than 8 wherein the micelle has an average diameter of greater than 20 nm to smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155429

(P2003-155429A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

テマコード^{*}(参考)
2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L. (全17頁)

(21) 出願番号 特願2001-353679(P2001-353679)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001.11.19)

(72) 発明者 ウィリアム マリット

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅善 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンタに使用するための水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、信頼性のある印字性能を与える、そして水溶性染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を専用紙および普通紙に与える、インクジェット記録用の水性インク組成物を提供することにある。

【解決手段】 前記インクは主たる溶剤としての水、少なくとも1つの建染料および少なくとも1つのミセル形成成分とを含む。ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相關分光法によって測定されるミセルの平均直径は20nmより大きく150nmより小さい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 主たる溶剤としての水と、(b) 少なくとも1つの建染染料と、(c) 少なくとも1つのミセルを形成する成分と、から成ることを特徴とするインクジェット用水性インク組成物。

【請求項2】 前記ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相関分光法によって測定されるその平均直径は20nmより大きく150nmより小さいことを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 前記ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在することを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】 前記インクは、0.1ないし10%の建染染料と、0.1ないし40%のミセル形成成分と、50ないし99.8%の水性担持媒体とを含み、上記水性担持媒体は、水と、水と混和しうる共溶媒と、水溶性界面活性剤と、水溶性添加物との混合物であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】 請求項1～4の何れか一項に記載のインクを記録媒体に付着させることを特徴とする記録方法。

【請求項6】 請求項1～4の何れか一項に記載のインクの液滴を射出させて記録媒体に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】 請求項6に記載の方法によって記録される記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明は、信頼性のある印字性能を有し、そして水性染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度（クロマ）を有する耐久性のある記録画像を専用紙および普通紙に与える、インクジェット記録に使用する、水性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェットによる記録は、プリンタが、たとえばコンピュータが生成するデジタル信号に応答してインクの液滴を形成する、非インパクト式の記録方式である。インクの液滴は、紙または透明フィルムのような基材に付着させられる。インクジェットプリンタは、印字品質が高いこと、価格が安いこと、使用時の騒音が比較的少ないこと、グラフィックス描画力が良好であることにより商業的に広く受け入れられている。加熱（インクジェット）式および圧電式ドロップ・オン・デマンド・プリンタは、市場で大きな成功を収めており、パソコン用プリンタとしてオフィスおよび家庭で広く使用されている。

【0003】 インクジェットプリンタに使用されるインクは、染料をベースにしたインクと、顔料をベースにしたインクとに分類することができる。通常、染料をベー

スにしたインクは、専用紙上では極めて広いカラーガマットを有し、普通紙上でも中程度のカラーガマットを有する。染料をベースにしたインクは、多くの用途に対しても満足すべき結果を与えるが、一般的には、本明細書において耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩耗性で定義される耐久性の点で全体的に劣っている。記録された文書は、一定の保存性を有することが必要とされるため、このように、染料をベースにしたインクによる記録画像の耐久性が低いことは、重要な問題である。

【0004】 他方、顔料をベースにしたインクの場合、耐久性がきわめて高く、十分な保存性のある記録文書を作成するには、染料をベースにしたインクより好ましいインクを調製することができる。専用紙に対してかなり広いカラーガマットを有する顔料をベースにした耐久性のあるインクは、従来技術において公知である。しかし残念ながら顔料をベースにしたこの種のインクは、染料をベースにした対応するインクと比べて、普通紙に対して、カラーガマットがかなり狭いことが知られている。同様に、顔料をベースにした耐久性のあるインクは、普通紙に対してカラーガマットが中程度であることも知られている。残念ながら顔料をベースにしたこうしたインクは、染料をベースにした対応するインクと比べて、専用紙に対して、カラーガマットがかなり狭いことが知られている。言い換えれば、染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有し、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても耐久性のある記録画像を与える、顔料をベースにしたインク組成物の調製法が明らかにされているということは知らない。

【0005】 耐久性に優れた像を与えることができる染料の種類の1つは建染染料である。建染染料は、耐光性、耐オゾン性、耐水性および耐湿性に優れているため、繊維製品の染色に使用されている。市販されている標準的な形態では建染染料は水に全く溶解しない。この標準的な形態はしばしば酸化型と呼ばれている。特に注記しない限り、本明細書で使用される「建染染料」という用語は、標準的な酸化型を指す。建染染料は、酸化型で水に溶解しないため、そのままでは水性インクに使用することはできない。それに対してロイコ塩またはロイコ塩基と呼ばれる還元型の建染染料は水溶性である。可溶性ロイコ塩／塩基への還元は、日常的には、アルカリ水溶液中でハイドロサルファイトナトリウムか、水素化ホウ素ナトリウムを使って行われる。還元された可溶性ロイコ塩／塩基型は非常に空気酸化されやすいため、空気中の酸素を厳密に排除するか、犠牲となる還元剤を使用するなど、特別な手段を講じなければ還元状態を維持することはできない。

【0006】 建染染料は、色の本性が分子に基づいた染料であるため、専用紙ばかりでなく普通紙に対しも、染料をベースにした対応する水性インクと同等以上の彩度を有する像を与えることができる。それに対して、固体

状態での相互作用と個々の分子吸収の両方から色が発現する顔料の場合、得られる像の彩度は、対応する染料で得られる彩度よりも一般に劣っている。顔料をベースにしたインクの彩度が劣ることは、広く使用されている2種類の顔料、キナクリドンレッドか、フタロシアニンブルーを高濃度に含むインクで簡単に見ることができる。このように彩度が劣る理由は、こうしたタイプの顔料の色が固体状態の相互作用に大きく依存していることがある。

【0007】建染染料が、本来的な彩度と耐久性に優れていることから、建染染料をベースにしたインクが数例報告されている。これらの例について、以下に詳しく記述することにする。

【0008】特開昭57-18767号公報には、建染染料および／または硫化染料を含む記録液が記載されている。具体的には、ロイコ塩／塩基型を与える還元剤の存在下に建染染料および／または硫化染料を液媒体に溶解させることができると記載されている。溶解させたあとで、溶解した還元染料は酸化されて、液媒体中に建染染料および／または硫化染料の分散液を形成する。また、特開昭57-18767号公報では分散剤が記録液の成分として特許請求されている。好ましい分散剤の例として、分子量が1000ないし100,000g/molの範囲の高分子分散剤、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリビニルビリシン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタアクリル酸塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、スチレン-マレイン酸共重合体、ジーソブチレン-マレイン酸共重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-オキシジプロピレンブロック共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸塩共重合体、スチレン-イタコン酸塩共重合体、イタコン酸エステル-イタコン酸塩共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸塩共重合体、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-イタコン酸塩共重合体が挙げられている。上記の例の高分子分散剤において、次に挙げるモノマーも高分子分散剤の変性に使用することができる：アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール-(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびエチレン。

【0009】本発明の発明者は、特開昭57-18767号公報の具体的な実施例、すなわち実施例1、2A、2Cおよび2Dに記載されている方法に従って建染染料の安定な分散液を得ようと試みた。実施例1では、明細書に記載されているArcochemicals社の製品の代わりにAtofina Chemicals社製のSMA 1440を使用した。実施例2Aおよび2Cでは、明細書に記載されているものと同じ分散剤を使用した。実施例2Dでは明細書に記載されているサンノブ

コ社の製品の代わりにSigma-Aldrich社製の相当するポリアクリル酸ナトリウム塩を使用した。実施例1および2Cを行った結果、酸化剤である過酸化水素溶液を加えると直ちに大きな結晶性の建染染料の沈殿が生成した。この沈殿は、過酸化水素溶液を数時間かけて滴下した時にも起こった。この結晶は実験室用卓上遠心分離器を使用して3000rpmで簡単に分離された。要するに、発明者が行った実験では、実施例1および2Cで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。実施例2Aの追試実験では、水性メタノール中で過酸化水素を添加した時に固体を含む建染染料が沈殿し、Premier Miller社製(米国、ペンシルバニア州、レディング)のKSIF型コロイドミルを装備したリサイクルポンプを使用して安定な分散液を得ることはできなかった。ミリングを数時間行っても安定な分散液は得られなかっただ。要するに、発明者が行った実験では、実施例2Aで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。実施例2Dの追試実験では、水性メタノール中で過酸化水素を添加した時に固体を含む建染染料が沈殿し、実験室用ボールミルで安定な分散液を得ることはできなかった。ボールミルで24時間ミリングしたのち、混合物を5ミクロンのメンブランフィルタで加圧濾過すると、実質的に無色の濾液が得られた。要するに、発明者が行った実験では、実施例2Dで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。なぜ安定な分散液が得られなかつたのか理由は明らかではないが、いずれにしても特開昭57-18767号公報の具体例には、詳細な記載が欠けていることを注記して行わなければならない。限外濾過の条件を除けば、重要な実験の詳細が省略されている。特に、超遠心分離の条件、コロイドミルを使ったミリングの条件、分散建染染料の粒径、超遠心分離にかけたとの分散建染染料の濃度に関しては全く記載されていない。

【0010】特開昭63-139959号公報には、水、有機溶剤、可溶化させた建染染料および抗酸化剤を含むインクが特許請求されている。特開昭63-139959号公報で使用されている可溶化させた建染染料は、溶解性を付与するスルホン酸基を含んでいるという点で、通常の建染染料とは違っていると述べられている。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかし、特開昭63-139959号公報に記載されている染料は水溶性であるので、特に耐水性と耐湿性の点で建染染料の耐久性の利点を持つとは予想されない。

【0011】特開昭63-139961号公報には、水、有機溶剤、建染染料ロイコ塩および抗酸化剤を含むインクが特許請求されている。建染染料ロイコ塩は、相

当する標準的な形態の建染染料を還元して得られる。抗酸化剤成分の役割は建染染料を、還元された可溶性のロイコ塩型に維持することにある。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかし特開昭63-139961号公報に記載されている還元された可溶性染料は空気酸化されやすく、インク中の抗酸化剤（犠牲還元剤）が一旦空気酸化で消費されると、還元された色素は、相当する標準的な酸化された不溶性の形態に酸化されることになる。もしこしたことが起きたら、プリンタヘッドのノズルは詰まってしまい、信頼性のある記録品質が得られなくなることが予想される。

【0012】特開平1-93389号公報には、インクジェットプリンタ用いた記録方法が記載されている。この記録方法によると、建染染料を含むインクは還元された可溶性のロイコ塩型である。この記録方法の発明では、第2段階において、形成された像の最上部に酸化剤を含む液体が記録され、還元された建染染料が標準的な酸化型に酸化される。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかしふりの設計と費用の観点から考えると、2種類の別個の液体が必要であることは望ましくない。そればかりでなく、上で指摘したように、還元された可溶性の色素は空気酸化を受けやすく、還元された染料は相当する不溶性の型に酸化される。もしこしたことが起きたら、プリンタヘッドのノズルは詰まてしまい、信頼性のある印字品質が得られなくなることが予想される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたように、信頼性のある印字性能を与え、かつ、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を与える、インクジェットに使用されるによる記録に使用する水性インク組成物に対する必要性がある。具体的には、上で述べた従来技術の問題点を持たない、建染染料の本来の形態と耐久性の利点を生かした、建染染料をベースにしたインクに対する必要性がある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、信頼性のある印字性能を与え、かつ、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、かつ水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を与える、インクジェットによる記録に用いる水性インク組成物を提供することである。

【0015】本明細書に記載の発明によれば、(a)主たる溶剤としての水と、(b)少なくとも1つの建染染料と、(c)少なくとも1つのミセルを形成する成分と

から成ることを特徴とする、インクジェット記録に用いる水性インク組成物が提供される。

【0016】インク中のミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中で、フォトン相關分光法による測定で平均直径が20nmより大きく150nmより小さいミセルを形成する。また、ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在する。本発明によるインクは、0.1ないし10%の建染染料と、0.1ないし40%のミセル形成成分と、50ないし99.8%の水性担持媒体とを含み、その水性担持媒体は、水と、水と混和しうる共溶媒と、水溶性界面活性剤と、水溶性添加物との混合物である。

【0017】本発明のインクは、インクジェットによる記録において優れた信頼性を有し、かつ良好な耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩擦性を持った記録画像を与える。また、本発明のインクは、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する記録画像を与える。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のインク組成物は、プリンタヘッドに装備された複数のノズルを通してインクを噴射させる公知の方法を使用するインクジェットプリンタでの使用に適する。また、本発明のインク組成物は、インクの使用条件がインクジェットプリンタほど厳しくないペンなどの筆記具に使用することもできる。

【0019】建染染料

本発明の建染染料は、それらの標準的な酸化された形態の建染染料の群から選択される少なくとも1つの建染染料を含む。建染染料は、インジゴ型かアントラキノン型のいずれかに分類することができる。本発明ではこれら両者を区別しない。本発明の建染染料としてカラーインデックス記載されている次の染料を挙げることができる：C. I. Vat Yellow 2, C. I. Vat Yellow 4, C. I. Vat Yellow 10, C. I. Vat Yellow 20, C. I. Vat Yellow 33, C. I. Vat Orange 1, C. I. Vat Orange 2, C. I. Vat Orange 3, C. I. Vat Orange 5, C. I. Vat Orange 7, C. I. Vat Orange 9, C. I. Vat Orange 13, C. I. Vat Orange 15, C. I. Vat Red 1, C. I. Vat Red 2, C. I. Vat Red 10, C. I. Vat Red 13, C. I. Vat Red 15, C. I. Vat Red 16, C. I. Vat Red 31, C. I. Vat Red 41, C. I. Vat Red 42, C. I. Vat Red 45, C. I. Vat Red 47, C. I. Vat Red 52, C. I. Vat Violet 1, C.

50

I. Vat Violet 2, C. I. Vat Violet 9, C. I. Vat Violet 13, C. I. Vat Violet 21, C. I. Vat Blue 1, C. I. Vat Blue 3, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 5, C. I. Vat Blue 6, C. I. Vat Blue 8, C. I. Vat Blue 12, C. I. Vat Blue 14, C. I. Vat Blue 18, C. I. Vat Blue 19, C. I. Vat Blue 20, C. I. Vat Blue 29, C. I. Vat Blue 35, C. I. Vat Blue 41, C. I. Vat Blue 64, C. I. Vat Green 1, C. I. Vat Green 2, C. I. Vat Green 3, C. I. Vat Green 8, C. I. Vat Green 9, C. I. Vat Brown 1, C. I. Vat Brown 3, C. I. Vat Brown 22, C. I. Vat Brown 25, C. I. Vat Brown 41, C. I. Vat Brown 44, C. I. Vat Brown 46, C. I. Vat Brown 57, C. I. Vat Brown 68, C. I. Vat Brown 72, C. I. Vat Black 8, C. I. Vat Black 9, C. I. Vat Black 13, C. I. Vat Black 14, C. I. Vat Black 20, C. I. Vat Black 25, C. I. Vat Black 27, C. I. Vat Black 29, C. I. Vat Black 36, C. I. Vat Black 56, C. I. Vat Black 57, C. I. Vat Black 59およびC. I. Vat Black 60。本発明の建染染料には、次に挙げる市販の建染染料が含まれる: Indanthren Yellow 5G, Indanthren Orange 3R, Indanthren Red 3B, Indanthren Blue BC (C. I. Vat Blue 6), Indanthren Violet 3B, Indanthren Green XBN, Indanthren Olive B, Indanthren Brown BR (C. I. Vat Brown 1), Indanthren Navy DB, Indanthren Black AC。上に挙げたリストは、包括的なものではなく、他の建染染料も本発明の範囲に入るものと考えるべきである。本発明の分散液を調製するための好ましい建染染料は、極性の強い有機溶媒、たとえばジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびヘキサメチルホスホラミド中である程度の溶解度を持つ建染染料である。

【0020】本発明のインク組成物中の建染染料の量

は、0.1ないし10重量%が好ましい。

【0021】ミセル形成成分インクジェット用水性インク組成物は、少なくとも1つのミセル形成成分を含む。ミセル形成成分としては、次に挙げる条件を満たすものであればいかなる化学組成のものであってもよい:

(1) pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、その平均直径はフォトン相関分光法による測定で20nmより大きく、150nmより小さいこと、そして(2) pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在すること。

【0022】本発明のインクにとって、pH値が8より高い水性インク組成物が好ましい。その理由は、腐食を受けやすいインクジェットプリンタの部品に対してこのようなインク組成は腐食性を示さない点にある。同じく本発明のインクにとって、pH値が約10より低い水性インク組成物が好ましい。その理由は、人体にとって安全であることと、インクと接触する可能性があるインクジェットプリンタの材料に対して化学的に穏やかであることである。

20 【0023】pH値が8より高く好ましいインクジェット用水性インク組成物であるためには、水性建染染料分散液が、8より高いpH値で安定でなければならない。ミセル形成成分に対する条件が、pH値が8より高い水性溶液に対して指定されているのは、正に分散液の安定性のためである。

【0024】本発明の発明者は、安定な水性建染染料分散液を得るために、ミセル形成成分が、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相関分光法で測定されるその平均直径が20nmより大きく150nmより小さくなければならないことを知見した。ミセル形成成分の平均直径は公知のいかなる方法で測定してもよいが、迅速性、簡便性および再現性の点でフォトン相関分光法が好ましい。フォトン相関分光法によって粒径を測定する機器は、多くのメーカーから市販されている。フォトン相関分光法で測定可能な濃度範囲は、平均直径が20nmより大きなミセルを形成しうる物質に対して、すべての事例において、それらの物質の臨界ミセル濃度(cmc)より上にある。

【0025】従って、考慮の対象はcmcにあるのではなくて、ある物質が、下限である20nmより大きな平均直径のミセルを形成するか否かが重要である。

【0026】本発明のミセル形成成分に対して設定した20nmの下限は、オレイン酸ナトリウムのような普通のアニオン系界面活性剤が、本発明に使用される調製法に従う安定な水性建染染料分散液を形成しないという観察結果に基づいている。オレイン酸ナトリウムのような普通のアニオン系界面活性剤は、8より高いpH値の水性溶液中で平均直径が10nmより小さいミセルを形成する。「先行技術」の項で述べたように普通の高分子分散剤は、本発明の調製法に使用した場合、安定した水性

50

建染染料分散液を形成しなかった。このことは、普通の水性高分子分散剤が、フォトン相関分光法で測定した結果によれば、8より高いpH値の水性溶液中でミセルを形成しないという点で本発明と一致している。

【0027】本発明のミセル形成成分に対して設定した150nmの上限は、(1)記録された像に対して良好な彩度を維持する必要があることと、(2)分散させた建染染料粒子の沈降量を最小限にとどめる必要があることとに基づいている。第1の点、広いカラーガマットを維持することに関しては、色素の粒子サイズが約100nmよりかなり大きくなると彩度は低下することがよく知られている。平均直径が150nmの、色素を含まないミセルに対して、色素を含む対応するミセル中の色素のサイズは、150nmより小さいものと予想される。従って彩度ができるだけ大きくするためには、平均直径が150nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分が好ましい。平均直径が120nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分であればさらに好ましい。第2の点、すなわち沈降量をできるだけ少なくすることに関しては、他の条件がすべて等しければ、小さい粒子は大きい粒子より沈降速度が遅い。市販の建染染料の密度はいずれも、水性担持媒体より大きいため、沈降速度を最小限に抑えるためには色素の粒子サイズは150nmより小さいことが好ましい。また、沈降を最小限に抑えるためには、平均直径が150nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分が好ましい。平均直径が120nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分であればさらに好ましい。

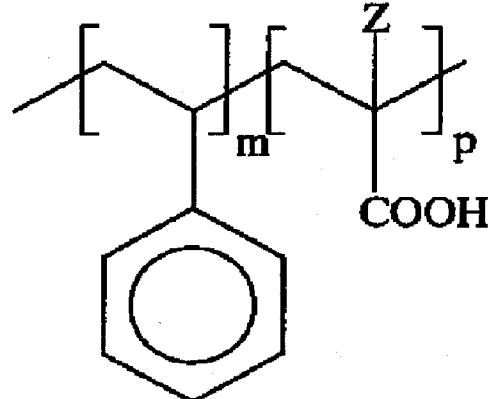
【0028】本発明の発明者は、安定な水性建染染料分散液を得るためにミセル形成成分は、8より高いpH値の水性溶液中でポリアニオンとして存在しなければならないことを発見した。この制限の中では、ノニオンともポリカチオンとも異なって、ポリアニオンが指定される。ポリアニオンに限られる理由は不明であるが、2つの点を挙げることができる。第1点は、ノニオン性ミセル形成成分と異なり、電荷を有する(ポリアニオン性またはポリカチオン性)ミセルは、ノニオン性ミセルより安定性が大きい。これは、ポリアニオン性またはポリカチオン性ミセル形成成分の帶電部分の方が、ノニオン性ミセル形成成分の親水性部分より、水性担持媒体中でより強く溶媒和されるためである。第2点として、ポリカチオン性ミセル形成成分と異なり、ポリアニオン性ミセルの方が、8より高いpH値の水性溶液中で安定性が大きい。これは、ポリアニオン性ミセル形成成分の帶電部分の方が、アルカリ溶液中でポリカチオン性ミセル形成成分のそれより安定であるためである。それに対して、酸性溶液中では、ポリカチオン性ミセル形成成分の帶電部分の方が、ポリアニオン性ミセル形成成分のそれより安定である。ミセル形成成分の極性と電荷の大きさは公

10 知のいかなる方法で測定してもよいが、この成分はミセル形成傾向が強いため、成分の個々の分子について測定することは困難である。そのため、たとえば、NMR、IR、HPLCによるミセル形成成分の相互に独立した構造の特徴付けの他に、たとえば解離性の官能基に対して既知pKaデータを使用する通常の化学的な手法を適用して、ミセル形成成分が、8より高いpH値の水性溶液中でポリアニオンとして存在することを決定することが好ましい。

【0029】本発明のミセル形成成分に対する条件を満たす化合物の1つのタイプの一般構造式を次に示す：

【0030】

【化1】



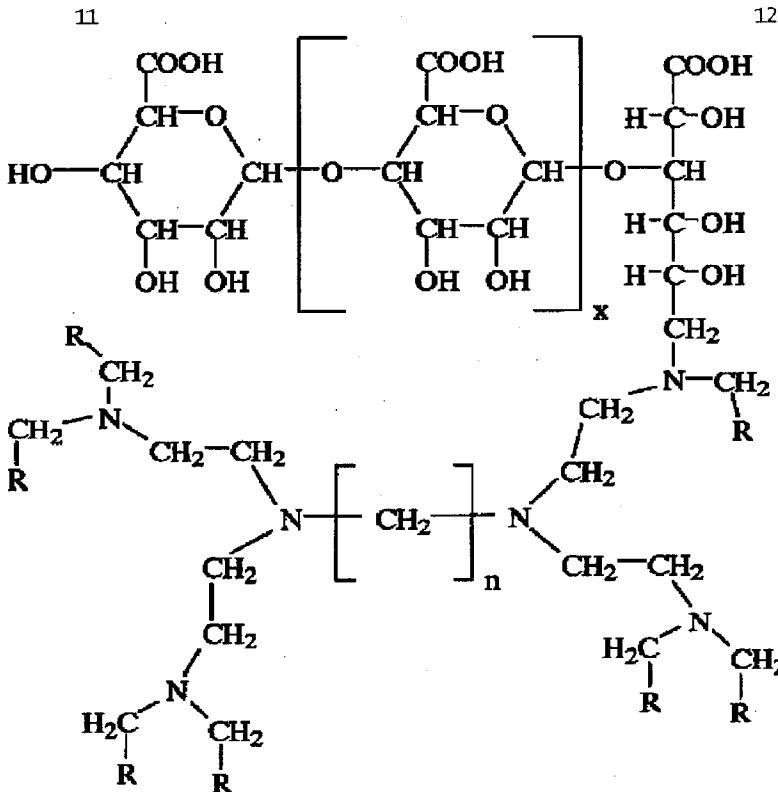
20

ここで、mは多分散ポリスチレンブロックに対する平均値で、10ないし20の範囲にある；pは多分散(メタ)アクリレートに対する平均値で、20ないし40の範囲にある；そしてZは水素(H)かメチル基(C₂H₅)である。上の2ブロック共重合体は、公知の方法によって調製するか市販品を購入することができる。次の文献：Zhong, X. F., Varshney, S. N. および Eisenberg, A., Macromolecules, 1992, 25, 7160~7167およびCao, T., Munk, P., Ramreddy, C., Tuzar, Z., Webber, S. E., Macromolecules, 1991, 24, 6300~6310にはその方法が記載されている。このタイプの2ブロック共重合体はPolymer Source Inc. (カナダ、ケベック州、ドーバー)から購入することができる。上記化合物の化学構造から分かるように、この化合物はpH値が8より高い水性溶液中でポリ(メタ)アクリレートのカルボキシル基が多重解離するためポリアニオンとして存在する。

【0031】本発明のミセル形成成分に対する条件を満たす化合物の別のタイプの一般構造式を次に示す：

【0032】

【化2】



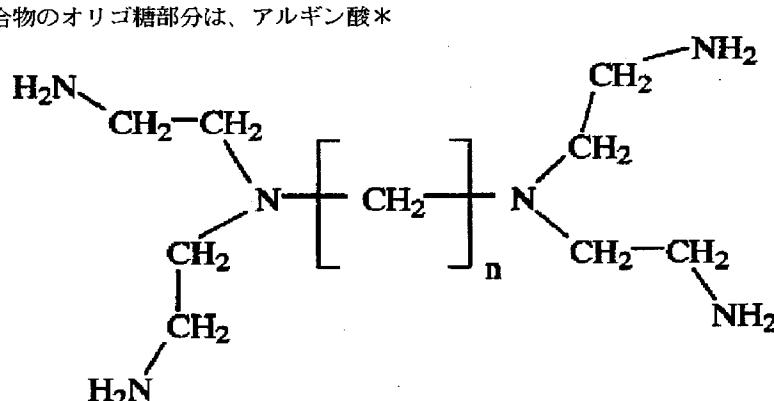
ここで、 x は多分散オリゴ糖に対する平均値で、1ないし14の範囲にある； n は2ないし12の範囲にある；Rはアリール、置換アリール、アルキルアリール、置換アルキルアリール、ビリジルまたは炭素原子数が5ないし20の置換ビリジル基である。上記化学構造から明らかなように、この化合物はpH値が8より高い水性溶液中でオリゴ糖成分のカルボキシル基が多重解離するためポリアニオンとして存在する。

【0033】上記化合物のオリゴ糖部分は、アルギン酸*

*およびベクチンといった天然多糖類から化学的な方法または酵素法を使って容易に得ることができる。上記化合物を得るには2つの還元的アミノ化反応を使用するのが最も簡単である。第1の還元アミノ化反応は、オリゴ糖前駆体および次の一般式で表される過剰量の分枝ポリアミン化合物とを使用して行われる。

30 【0034】

【化3】



ここで、 n は2ないし12の範囲にある。 n が4の分枝ポリアミンは、DSM New Business Development (オランダ) から「Astramol Am 4」の名称で市販されている。過剰の分枝アミンを除去したのち、第1の還元アミノ化で得られた生成物と、一般式R-CHO (ここでRはアリール、置換アリール、アルキルアリール、置換アルキルアリール、ビ

リジルまたは炭素原子数が5ないし20の置換ビリジル基である) で表される過剰量のアルデヒドとを使用して第2の還元的アミノ化反応を行う。このタイプのミセル形成成分を調製するために使用が可能な好ましいアルデヒドの例を以下に列挙するが、このリストが包括的なものでないことは言うまでもない。好ましいアルデヒド：ビペオナール、2, 3-(メチレンジオキシ)ベンズア

ルデヒド、1-ナフタルデヒド、2-ナフタルデヒド、4-メトキシ-1-ナフタルデヒド、4-ビフェニルカルボキシアルデヒド、3-フェノキシベンズアルデヒド、4-フェノキシベンズアルデヒド、2-フルオレンカルボキシアルデヒド、3-ベンジルオキシベンズアルデヒド、4-ベンジルオキシベンズアルデヒド、3-(4-メトキシフェノキシ)ベンズアルデヒド、9-アントラルデヒド、2-ベンジルオキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、3-ベンジルオキシ-4-メトキシベンズアルデヒドおよび4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンズアルデヒド。

【0035】本発明のインク組成物中の建染料の量は0.1ないし40重量%ミセル形成成分が好ましい。

【0036】水

水は本発明の水性インク組成物の主要な溶媒である。水としては通常脱イオン水が使用される。本発明で言う「水性担持媒体」とは、水、水と混和する共溶媒、水溶性界面活性剤、および水溶性添加剤の混合物を意味する。本発明のインク組成物中における水性担持媒体の好ましい量は、50ないし99.8重量%である。

【0037】水と混和する共溶媒

本発明のインク組成物は、当業者によって最も良いとされるインク配合の処方に従って1つまたは複数の水と混和する共溶媒を含むことができる。水と混和しうる有機共溶媒はよく知られており、その例を挙げれば次の通りである：(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、(4) 酢酸エチル、プロピレンカーボネートなどのエステル類、(5) エチレングリコール、グリセロール、グリセロールエトキシレート、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-ベンタノンジオール、1,2-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、1,2,6-ヘキサトリオール、チオグリコールなどの多価アルコール類、(6) ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、(7) 尿素、ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドンなどの含窒素化合物および(8) ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシドなどの含硫黄化合物。上のリストは包括的なものでないことは言うまでもないし、本発明のインク配合を制限するものでもない。言い換えれば、他の共溶媒も使用可能であり、かつ本発明の範囲内に入る。

【0038】水溶性界面活性剤

本発明のインク組成物は、当業者によって最も良いとさ

れるインク配合の処方に従って1つまたは複数の水溶性界面活性剤を含むことができる。一般に、ノニオン界面活性剤が、発泡しない点で好ましい。有用な界面活性剤の例を挙げれば次の通りである：アセチレン系ジオールエチレンオキサイド付加体、高級アルコールエチレンオキサイド付加体、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加体、エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体およびポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン。上のリストは包括的なものでないことは言うまでもないし、本発明のインク配合を制限するものでもない。言い換えれば、他の界面活性剤も使用可能であり、かつ本発明の範囲内に入る。

【0039】その他の成分

pH値が8より高いインク組成物を得るために、インクには、上に記載した成分の他に、さらに随意に1つまたは複数の塩基を加えることができる。好ましい塩基には無機塩基、有機塩基およびそれらの混合物が含まれる。好適な塩基の例は次の通りである：水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N,N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンおよび水酸化テトラメチルアンモニウム。塩基添加物の他に、インクには、さらに随意にpH緩衝剤、殺菌剤、腐食防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤および抗酸化剤を添加することができる。インクに使用されるその他の成分の総量に特別な制限はない。インクの全成分の量は、インクの表面張力が約20ないし40dyne/cmの範囲に、そしてインクの粘度は約1.0ないし10.0mPa·sの範囲にそれぞれ収まるように選択される。

【0040】インクの調製

本発明のインク組成物は、理論的にはいかなる公知の方法によっても調製することができる。しかし、上で指摘したように建染料の還元された可溶性ロイコ塩／塩基型を使用する方法は、本発明者の手中に安定な分散液を与えたかった。本発明の安定な建染料分散液を調製するために使用できる方法は、建染料の標準的な酸化型の使用を共通の要素としている。具体的には、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ビロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびヘキサメチルホスホラミドなどの、極性の強い有機溶媒中の標準的な酸化型建染料の溶液が使用される。

【0041】有用な1つの方法においては、最初に、少なくとも1つの建染料と少なくとも1つのミセル形成成分とを、極性の強い有機溶媒に部分的に、または完全

に溶かす。ミセル形成成分は、遊離酸／非解離型の形で溶解させる。一般にこれらのミセル形成成分は、この条件下では極性の強い有機溶媒に完全に溶解する。出発物質の建染料が極性の強い有機溶媒中に溶ける度合いは、建染料の種類と、ミセル形成成分の共溶媒和能とに依存する。攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって均一にしたのち、適当な溶媒を加えると建染料とミセル形成成分の両方を含む固体が沈殿する。本発明における有用な沈殿溶媒としてはアルコールとケトンとがあり、具体的に何を選ぶかは、建染料とミセル形成成分の種類に依存する。この固体を沈殿させたのち、それを攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。水性溶液中の塩基の量は、ミセル形成成分の遊離酸／非解離型を中和し、かつ分散液のpH値が8より高く10以下とするのに十分な量とする。水性塩基溶液を調製するための好ましい塩基として、無機塩基、有機塩基およびそれらの混合物を挙げることができる。その例は、上記「その他の成分」の項に列挙されている。

【0042】上記の方法と多くに点て似ている別の有用な方法においては、最初に、少なくとも1つの建染料と少なくとも1つのミセル形成成分とを、極性の強い有機溶媒に溶かす。上記のように、ミセル形成成分は、遊離酸／非解離型の形で溶解させる。攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって均一にする。均一になったら、その均一溶液に非水塩基溶液をゆっくり加える。ミセル形成成分、非水塩基溶液中の塩基、極性の強い有機溶媒の種類によっては、この添加によって建染料とミセル形成成分の両方を含む固体の沈殿を生成させることができる。非水溶液の量は、ミセル形成成分の遊離酸／非解離型を中和するのに十分な量とする。固体が沈殿した場合はそれを分離し、攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。固体が沈殿しなかった場合は、適当な溶媒を加えて沈殿させる必要がある。上記のように、本発明の有用な沈殿溶媒は、アルコール類とケトン類である。この固体を沈殿させた後は、攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。

【0043】上記の2つの方法のいずれかによって得られた建染料分散液は、インクジェットプリンタで使用するためのインクの配合に使用する前に、公知の方法によって濃縮および／または精製してもよい。濃縮および精製に有用な方法は限外濾過法である。限外濾過メンブランの孔径を慎重に選択することによって、過剰のミセル形成成分および過剰の塩基を含む可溶不純物を強制的に限外濾過膜を通過させて流出液ために集める。一般的には、分散されない不溶成分を除くために分散液または

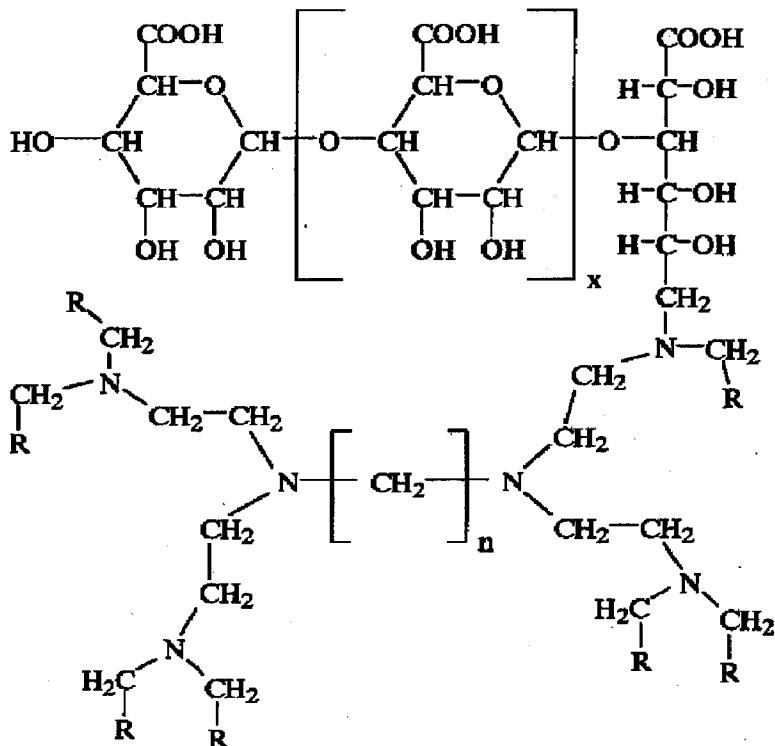
インク配合物を濾過するのが望ましい。金属メッシュフィルタとメンプランフィルタの両方が使用可能である。濾過を行うには分散液を加圧してもよいし、濾過装置の受器末端を減圧にしてもよい。インクジェットプリンタのプリンタヘッドに設置されたノズルの詰まりの原因になる大きな粒子を除去するために遠心分離を行うことができる。精製、濃縮した建染料分散液が得られたら、有効と思われる順序に従って所望成分を混合してインクを配合する。インクの配合が終わったら、その配合によっては再度濾過を行う。

【0044】理論に束縛される意図はないが、いくつかの理由によって、本発明の方法に従えば安定な建染料分散液が得られるもの信じられる。第1の理由は、本発明の特許請求項に従って指定されたミセル形成成分が、特別なタイプの分散手段として使用されることである。水性溶液中で平均粒径が20nmより大きなミセルを形成しなければならないという基準を満たすミセル形成成分は、あらゆる実用目的に対して、2つの異なるブロックから成る高分子に限定される。異なるブロックの1つは、水性溶液中の高分子電解質であり、もう一方のブロックは比較的分子量の大きな疎水性の化合物である。水性溶液中に溶かした時にこれらの高分子はそれ自身で集合して一様な球状ミセルを形成し、そのミセルの中では不溶な疎水性ブロックがミセルのコアに隔離され、可溶性の高分子電解質ブロックは、ミセルを溶液状態に分散させておく殻を形成する。特殊なこれらのミセルタイプは、よく知られた洗浄剤ミセルと表面的には似ているが、ミセルの大きさはそれよりはるかに大きく、安定性もかなり大きい。標準的な酸化型の建染料は、水に溶解しない疎水性の物質であるため、類似の疎水性物質に強い親和性を示す。ここでも、理論に束縛される意図はないが、疎水性の建染料が、本発明のミセルの大きな疎水性コアに対して強い親和性を持つことが、これら建染料分散液の安定性に大きく貢献するという利点をもたらすものと思われる。

【0045】安定な建染料分散液が得られる第2の理由は、疎水性の建染料が、疎水性の存在種としてミセルの疎水性コア内に含まれていることにあるものと思われる。本発明の方法によれば、少なくとも1つの疎水性建染料と少なくとも1つのミセル形成成分とが極性の強い溶媒に溶解される。本発明のミセル形成高分子の2つのブロックは、極性の強い有機溶媒中でさえ弱い高分子の自己会合が起こりうるほど、大きな違いを持たせてある。有機溶媒の極性が大きいため、高分子の自己会合は、水性溶液中の自己会合と同じタイプ、すなわち、疎水性のコアと親水性部分の強く溶媒和した殻から成ることが想定される。標準的な酸化型のほとんどの建染料は、本発明のミセル形成成分が存在しても非水性極性有機溶媒にそれほど溶けないが、均一な溶液が得られる。ここでも、理論に束縛される意図はないが、疎水性

の建染染料が、ミセルの疎水性コアに対して強い親和性を持つことが、極性の強い有機溶媒にこれら建染染料分散液の溶解性に大きく貢献するというかなりの利点をもたらすものと思われる。

【0046】安定な建染染料分散液が得られる第3の理由は、疎水性の建染染料を疎水性のコア内に包含して含む会合前のミセルは、極性の強い有機媒体から水性溶液に移行する時に保存されることにあるものと思われる。上記の第1の方法では、均一な溶液が得られた後で沈殿溶媒が加えられる。この目的に使用される溶媒のタイプであるアルコールとケトンは、ミセルのコアを壊すものとは想定されない。上記の第2の方法では、均一な溶液が得られた後で非水性塩基溶液が加えられる。この添加によってミセルの遊離酸／非解離部分が高分子電解質型に変換され、変化を受けていないミセルの沈殿をもたらす。



式中、多分散オリゴ糖部分の平均値 x は5； n は4；Rは1-ナフチルである。

【0050】アルギン酸（超低粘度アルギン酸；紀文フードケミファ、日本）150gを2000mLビーカーに入れた脱イオン水500mLに加えてスラリー状にした。攪拌機で上から機械的に攪拌しながら、このスラリーに水酸化リチウム1水和物2.8.2gを加えた。さらに脱イオン水を加えて溶液の総体積を600mLとした。34.5重量%の過酸化水素水100gを加え、生成した溶液を4時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、消泡剤としてn-ノナノール1mLと新しく調製した0.65gの硫酸第一鉄7水和物を含む溶液40mLとをアルギン酸／過酸化水素水溶液に攪拌しなが

*す。このタイプの沈殿がミセルのコアを壊すとは想定されない。ここでもやはり理論に束縛される意図はないが、疎水性コアに疎水性建染染料を含んでいる変化を受けていないミセルが、有機溶媒から水性溶液に移動することが、安定な建染染料分散液の調製に大きく貢献するという利点をもたらすものと思われる。

【0047】

【実施例】本発明は以下の具体的な実施例により、一層明確になる。作業はすべて十分換気したドラフタ内で実施した。

【0048】ミセル形成成分

下記の一般式で表されるミセル形成成分を以下のようにして調製した：

【0049】

【化4】

ら加えた。溶液を4時間激しく攪拌した。この間に著しい発熱が起こり、その後収まった。34.5重量%の過酸化水素水45gを添加し、生成した溶液を短時間攪拌し、つづいてそれを16時間放置した。次に、穏やかな発熱が起こり、それが収まって溶液の色が暗色に変化するまで混合物を50°Cに加熱した。暗色に変化した溶液を室温まで放冷し、ワットマンの濾紙No.1を使って濾過した。濾液を1Lナスフラスコに移し、再循環アスピレータに接続した回転式蒸発器で液量が300mLになるまで濃縮した。回転式蒸発器の水浴温度は約5°Cに維持した。暗色の濃縮溶液を1Lビーカーに移し水で洗い込んで、全液量を350mLとした。この溶液を激しく攪拌しながら冰酢酸350mLを加ると、ふわ

40 40

ふわした沈殿が生成した。混合物に30分間超音波処理を行い、それから16時間放置した。混合物を卓上遠心分離器にかけて固体を分離した。固体の一部を100mL遠沈管4本に移し、3500rpmで1時間遠心分離した。上澄液を捨てたのち、遠心分離にかけてない残り分を先の遠沈管4本に移し、一杯になった遠沈管を3500rpmで1時間遠心分離した。100mLの水で洗い込んで全固体を1Lポリプロピレン容器に移した。ポリプロピレン容器に封をして60°Cの定温乾燥機に16時間置いた。次に、激しく攪拌しながら全量が1Lになるまでゆっくり無水エタノールを加えた。混合物をワットマンの濾紙No.1で濾過した。湿った固体を95%エタノールで洗浄し、空気中に放置して乾燥させた。最後に一定重量になるまで固体を減圧乾燥した。生成物の収量は20gであった。手順を6回くり返して全部で約120gの生成物を合成した。オリゴ糖の平均重合度は、P. A. ShafferとM. Somogyiの方法 (J. Biol. Chem. 1933, 100, 695~713) によって決定した。エタノールと水から再結晶したガラクトロン酸1水和物をこの方法に対する単糖の比較基準物質として使用した。オリゴ糖試料の平均重合度は、7であった。上の式で平均重合度に相当するxの値は5となる。

【0051】上に記載したオリゴ糖のポリアニオン性は、P. J. Simms, A. T. Hotchkiss, Jr., P. L. IrwinおよびK. B. Hicks, Carbohydrate Research, 1995, 278, 1~9に記載されている方法に従い、高速液体クロマトグラフィ (HPLC) を使って確認した。ヒューレット・パッカード製1100シリーズ高速液体クロマトグラフ装置を使用し、アセトニトリル-リシン酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) 50:50を移動相として、試料をCyclobond Iカラム（東京化成、250mm×4.6mm）から溶出させた。重合度3ないし10に相当するオリゴ糖のピークが観察され、pH 5でオリゴ糖成分がポリアニオンとして挙動することが確認された。物理化学的な原理から、この挙動はpH値が8より高い水性溶液中でも変わらないものと推定される。同様に、詳細は後で述べる方法によってこのオリゴ糖から調製したミセル形成成分も、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして挙動することが推定される。

【0052】上で調製したオリゴ糖120gと分枝ポリアミン「Astramol Am4」(DSM New Business Development、オランダ) 75gを、5Lのビーカーに入れた脱イオン水500mLに溶解した。ビーカーにふたをしないまま、換気能の高いドラフト内に5日間放置した。攪拌機で上から激しく攪拌しながら、この粘稠な溶液に水素化ホウ素ナトリウム33gを加えた。8時間攪拌を続けたのち、溶

液を16時間放置した。次に、激しく攪拌しながら全体積が5Lになるまでメタノールをゆっくり添加した。このメタノールの添加によってふわとしたイエローの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体はかなり沈積した。上澄液を傾斜法によって除いた。混合物を激しく攪拌しながら全体積が5Lになるまでメタノールを添加した。混合物を再度16時間放置して固体を沈積させた。傾斜法によって上澄液を除き、固体スラリーに残るメタノール量ができるだけ少なくなるようにした。

- 10 【0053】攪拌しながら上で調製したスラリーにジメチルスルホキシド1.5Lと1-ナフトアルデヒド70gを添加した。スラリーを55°Cに加熱し、6時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、95%シアノ水素化ホウ素ナトリウム25gと塩化テトラエチルアンモニウム70gとからメタノール中で複分解して調製したシアノ水素化ホウ素テトラエチルアンモニウムのメタノール溶液200mLを添加した。混合物を8時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、1-ナフタルアルデヒド100gと、95%シアノ水素化ホウ素ナトリウム40gと塩化テトラエチルアンモニウム105gとからメタノール中で複分解して調製したシアノ水素化ホウ素テトラエチルアンモニウムのメタノール溶液350mLを加えた。混合物を激しく攪拌しながらすべての固体がちょうど溶けきるまでトリフルオロ酢酸を滴下した。滴下したトリフルオロ酢酸の重さはおよそ140gであった。褐色を帯びたイエローの溶液を8時間攪拌し、それから16時間放置した。溶液を55°Cに加熱しながら溶液をさらに10時間攪拌し、それから16時間放置した。溶液を激しく攪拌しながら、混合物の全体積が5Lになるまで95%エタノールを加えた。アルコールを添加していくにつれてふわふわした黄白色の沈殿が生成した。ビーカーに覆いをして40時間放置した。大半の上澄液を傾斜法で除き、残った混合物を100mLの遠沈管に入れ、3000rpmで30分間遠心分離にかけて固体を分離した。分離した湿った固体を沸騰メタノール中に30分間懸濁させた。混合物を室温まで冷却し、目の細かい（孔径1.6~4.0ミクロン）ガラス濾過器で生成物を吸引濾過した。固体をメタノールで数回洗浄し、それから空気中で乾燥させた。最後に、固体を一定の重さになるまで減圧乾燥した。生成物の収量は210gであった。

- 20 【0054】乾燥固体300mgを脱イオン水5mLに入れ、5%水酸化リチウムを滴下して溶解した。標準pH試験紙で調べた溶液のpHは10であった。5分間超音波を照射して均一にし、それからPhototatsu suka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計でミセル形成成分の粒径を測定した。測定された粒子径は78nmであった。

- 【0055】分散液の調整
50 イエロー分散液

21

ミセル形成成分（上で調製）30 g、Indanthren Yellow 5G（オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oeteroから入手）16 gおよびジメチルスルホキシド400 mLを3 Lビーカーで混合し、混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、イソプロピルアルコールを加えて全体積を2.5 Lにした。イソプロピルアルコールの添加によってイエローの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100 mL遠沈管に入れ、3500 rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5 gを含む脱イオン水300 gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.5であった。10,000 NMWL低結合再生セルロース濾過板（10枚）を備えた実験室用Millipore Minitanを使って限外濾過し、過剰の水酸化リチウム、イソプロピルアルコールおよびジメチルスルホキシドを分散液から除去した。分散液に脱イオン水（1500 mL）を数回に分けて加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約80 mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を128 gに調整した。生成したイエロー分散液のpHは9.5であった。Photral Otsuka Electronics製ELS-800 フォトン相関光度計で測定した粒子径は101 nmであった。

【0056】レッド分散液

ミセル形成成分（上で調製）30 g、Indanthren Red 3B（オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oeteroから入手）15 gおよびN-メチル-2-ピロリドン500 mLを3 Lビーカーで混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、9.5%エタノールを加えて全体積を3 Lにした。9.5%エタノールの添加によってレッドの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100 mL遠沈管に入れ、3500 rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5 gを含む脱イオン水300 gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.6であった。10,000 NMWL低結合再生セルロース濾過板（10枚）を備えた実験室用Millipore Minitanを使って過剰のリチウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、エタノールおよびN-メチル-2-ピロリドンを分散液から除去した。分散液に脱イオン水（1500 mL）を加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約70 mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を120 gに調整した。生成したブルー分散液のpHは9.5であった。Photral Otsuka Electronics製ELS-800 フォトン相関光度計で測定した粒子径は91 nmであった。

22

メンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.7であった。10,000 NMWL低結合再生セルロース濾過板（10枚）を備えた実験室用Millipore Minitanを使って限外濾過し、過剰の水酸化リチウム、エタノールおよびN-メチル-2-ピロリドンを分散液から除去した。分散液に脱イオン水（1500 mL）を数回に分けて加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約75 mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を125 gに調整した。生成したレッド分散液のpHは9.5であった。Photral Otsuka Electronics製ELS-800 フォトン相関光度計で測定した粒子径は98 nmであった。

【0057】ブルー分散液

ミセル形成成分（上で調製）30 g、Indanthren Blue BC（オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oeteroから入手）12 gおよびN-メチル-2-ピロリドン500 mLを3 Lビーカーで混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物2.5 gをエタノール1 Lに溶かした溶液を加えた。塩基溶液の添加によってブルーの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100 mL遠沈管に入れ、3500 rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20 gを含む脱イオン水300 gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.6であった。10,000 NMWL低結合再生セルロース濾過板（10枚）を備えた実験室用Millipore Minitanを使って過剰のリチウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、エタノールおよびN-メチル-2-ピロリドンを分散液から除去した。分散液に脱イオン水（1500 mL）を加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約70 mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を120 gに調整した。生成したブルー分散液のpHは9.5であった。Photral Otsuka Electronics製ELS-800 フォトン相関光度計で測定した粒子径は91 nmであった。

50 【0058】ブラック分散液

ミセル形成成分（上で調製）30g、Indanthren Black AC（オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Bati k Oeteroから入手）20gおよびジメチルスルホキシド500mLを3Lビーカーで混合した。混合物を60°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム水和物25gをエタノール1Lに溶かした溶液を加えた。塩基溶液の添加によってブラックの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20gを含む脱イオン水300gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.5であった。10,000NMWL低結合再生セルロース濾過板（10枚）を備えた実験室用Milleipore Minitanを使って過剰のリチウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、エタノールおよびジメチル*

*スルホキシドを分散液から除去した。分散液に脱イオン水（1500mL）を加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約90mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を135gに調整した。生成したブラック分散液のpHは9.5であった。Phototatsu ka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で測定した粒子径は106nmであった。

10 【0059】一般的なインクの調製

攪拌しながら、下記の表1に記載された成分を記載の順にビーカーに加えた。合わせた混合物を3時間攪拌した。次に、混合物を5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、インクジェットプリンタに適するインクを得た。表1では次のような略号が使用されている：水=W；グリセロール=GLY；2-ピロリドン=2P；トリエチレングリコール=TEG；トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル=TEG-mBE；Surfynol 465（Air Products Incの製品名）=S465。密度を1.08g/mLとした時の4種類のインクの粘度測定値はいずれも4.2mPa·sであった。

【0060】

【表1】

インク	インク組成
イエローインク	イエロー分散液（96）、W（52）、2P（4）、GLY（30）、TEG（6）、TEG-mBE（10）、S465（2）
レッドインク	レッド分散液（83）、W（65）、2P（4）、GLY（30）、TEG（6）、TEG-mBE（10）、S465（2）
ブルーインク	ブルー分散液（67）、W（77）、2P（4）、GLY（32）、TEG（8）、TEG-mBE（10）、S465（2）
ブラックインク	ブラック分散液（76）、W（81）、2P（5）、GLY（22）、TEG（4）、TEG-mBE（10）、S465（2）

【0061】表中、（）内の数値は添加量（g）を示す。

【0062】比較例

比較例 分散液A

上記イエロー分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにJoncryl 682（Johnson Polymers Inc. の製品名）30gを使用した点を除き、上記イエロー分散液の調製手順と同じ手順を試みた。この比較例を試みる前に、Joncryl 682 50 50g、Indanthren Yellow 5G

2 1300mgを脱イオン水5mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Phototatsu ka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったので、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。Joncryl 682 50 50g、Indanthren Yellow 5G

16 g およびジメチルスルホキシド 400 mL を 3 L ピーカー 中で混合した。混合物を 70°C に加熱し、攪拌機で上から 2 時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30 分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、イソプロピルアルコールを加えて全体積を 2.5 L にした。イソプロピルアルコールの添加によって不均一なイエローの固体が沈殿した。混合物を 16 時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを 100 mL 遠沈管に入れ、3500 rpm で 1 時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム 1 水和物 5 g を含む脱イオン水 300 g に加えた。大きなイエローの結晶を含む混合物が得られ、それは 4 時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10 ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、イエローの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったので、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

【0063】比較例 分散液B

上記レッド分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにデモール AS の遊離酸（花王の製品名）30 g を使用した点を除き、上記レッド分散液の調製手順と同じ手順を試みた。デモール AS 50 g を脱イオン水 500 g に溶解し、強酸性イオン交換樹脂 Dowex 50 WX 2-200 300 g を充填したイオン交換樹脂カラムに流した。溶出液を回転式蒸発器で濃縮して水を除き、固体を減圧乾燥した。この比較実験を行う前に、乾燥した固体 300 mg を脱イオン水 5 mL に、5% 水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液の pH を標準 pH 試験紙で調べた結果は 10 であった。溶液に 5 分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photral Otsuka Electronics 製 ELS-800 フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったので、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。デモール AS の遊離酸 30 g、Indanthren Red 3B 15 g および N-メチル-2-ピロリドン 500 mL を 3 L ピーカー 中で混合した。混合物を 70°C に加熱し、攪拌機で上から 2 時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30 分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、95% エタノールを加えて全体積を 3 L にした。95% エタノールの添加によって不均一なレッドの固体が沈殿した。混合物を 16 時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを 100 mL 遠沈管に入れ、3500 rpm で 1 時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム 20 g を含む脱イオン水 300 g に加えた。大きなブルーの結晶を含む混合物が得られ、それは 4 時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。

10 ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、ブルーの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったので、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

【0064】比較例 分散液C

上記ブルー分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにイソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体 (Sigma-Aldrich Co.) を使用した点を除き、上記ブルー分散液の調製手順と同じ手順を試みた。この比較例を試みる前に、イソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体 300 mg を脱イオン水 5 mL に、5% 水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液の pH を標準 pH 試験紙で調べた結果は 10 であった。溶液に 5 分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photral Otsuka Electronics 製 ELS-800 フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったので、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。

【0065】イソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体 30 g、Indanthren Blue BC 12 g および N-メチル-2-ピロリドン 500 mL を 3 L ピーカー 中で混合した。混合物を 70°C に加熱し、攪拌機で上から 2 時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30 分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム 5 水和物 25 g をエタノール 1 L に溶解した溶液を加えた。塩基溶液の添加によって不均一なブルーの固体が沈殿した。混合物を 16 時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを 100 mL 遠沈管に入れ、3500 rpm で 1 時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム 20 g を含む脱イオン水 300 g に加えた。大きなブルーの結晶を含む混合物が得られ、それは 4 時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。

10 ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、ブルーの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったので、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

【0066】比較例 分散液D

上記ブラック分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにスチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩の遊離酸 (Sigma-Aldrich Co.) 30 g を使用した点を除き、上記ブラック分散液の調製手順と同じ手順を試みた。スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩 40 g を脱イオン水

られ、それは 4 時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10 ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、レッドの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったので、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

500 gに溶解し、強酸性イオン交換樹脂Dowex 50WX2-200 350 gを充填したイオン交換樹脂カラムに流した。溶出液を回転式蒸発器で濃縮して水を除き、固体を減圧乾燥した。この比較試験を試みる前に、乾燥した固体300 mgを脱イオン水5 mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photol Otsuka Electronics 製ELS-800 フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったので、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩の遊離酸30 g、Indanthren Black AC 20 gおよびジメチルスルホキシド500 mLを3 Lビーカー中に混合した。混合物を60°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物25 gをエタノール1 Lに溶解した溶液を加えた。塩基溶液の添加によって不均一なブラックの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100 mL遠沈管に入れ、3500 rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20 gを含む脱イオン水300 gに加えた。大きなブラックの結晶を含む混合物が得られ、それは4時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、ブラックの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかつたので、この試料をそれ以上評価することはできなかつた。

【0067】インクの評価

下記のようにして、表1に記載したインクの信頼性、普通紙および専用紙に対するカラーガマット、耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩擦性を評価した。

【0068】連続印字信頼性の試験

連続印字条件下における上記のインクの信頼性を以下のように評価した。まず、熱シールアルミニウムパックにインクを充填し、脱気を行ってから密封した。次に、そのインクをプリンタPM-900C(セイコーエプソン社の製品名)の黒インクプリントヘッドに装填した。インクがすべてのノズルから正しい方向に噴射される(ノズルから噴射されるインクの液滴の角偏差は約±0.5°以内)ことを最初に確認するために、すべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。印字パターンを、A4用紙一杯に印字する360 dpiのソリッドロックパターンに切り替え、印字速度を毎分約4枚の速

い速度に設定した。それからロックパターンを用紙500枚に連続印字した。試験した4種類のインクすべてについて、すべてのノズルは良好な方向性を示し、印字抜けしたノズルは、500枚すべての用紙について全く認められなかつた。

【0069】長期保管信頼性の試験

上記インクをプリントヘッドに長期間保管した時の信頼性を以下のようにして評価した:まず、インクを脱気したのち、熱シールアルミニウムパックに封入した。次に、プリンタMJ-510(セイコーエプソン社の製品名)の黒インクプリントヘッドに装填した。インクがすべてのノズルから正しい方向に噴射されることを最初に確認するためにすべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。次に、インク供給部をプリントヘッドから取り去り、次いでプリンタからプリントヘッドを外した。キャップを外したプリントヘッドを恒温槽中に40°Cで4日間保管した。再びプリントヘッドをプリンタに取り付け、それからインク供給部をプリンタヘッドに取り付けた。プリンタのクリーニング操作を実行してからすべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。すべてのノズルが正しい方向に印字するまで、クリーニング操作とラインパターンの印字をくり返した。試験した4種類のインク全部について完全に回復するまでに必要なクリーニング操作の回数は4回以下であった。これは信頼性が合格レベルにあることを示している。

【0070】熱サイクル信頼性の試験

上記インクの両極端の温度(-30°C~60°C)に対する信頼性を以下のように評価した。まず、インクを脱気して30mLのガラス製試料瓶に封入した。試料瓶を60°Cの恒温槽中に入れ、同温度で24時間保管した。試料を恒温槽から-30°Cの定温冷凍庫に移し、同温度で24時間保管した。全部で10回のサイクルが終了するまで、両温度間のサイクルをくり返した。最後のサイクルが終了した後、インクを室温で解凍し、ガラス試料瓶を静かに上下反転させた。試料瓶の底に沈殿がないか検査した。試験した4種類のインク全部について沈殿は認められなかつた。これは信頼性が合格レベルにあることを示している。

【0071】カラーガマットの評価

Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使ってCIELAB色測定評価を行うための標準色パッチを普通用紙と専用紙上に印字した。普通紙の代表としてXerox 4024(ゼロックス社製)を使用した。専用紙の代表にはエプソン社のプレミアム半光沢フォト紙を使用した。プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用して本発明の4種類のインクを印字した。水溶性染料を使って調製される染料をベースにしたインクの代表としてプリンタStylus Color 980用の標準インクを使

用した。顔料をベースにしたインクの代表としてプリンタStylus Photo 2000P(セイコーエプソン社の製品名)用の標準インクを使用し、同じプリンタで印字した。上記2種類の用紙におけるガマット値を表2に示す。表から分かるように、本発明のインクは両用紙に対して、水溶性染料を使って調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を示して*

評価紙	インク(4色) 本願発明の インク	SC 980用 標準インク	SP 2000P用 標準インク
Xerox 4024(普通紙)	22	21	12
プレニアム半光沢フォト紙(専用紙)	71	71	75

【0073】表中、SC 980はプリンタ: Stylus Color 980を、SP 2000Pはプリンタ: Stylus Photo 2000Pを示す。

【0074】耐光性試験

プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用し、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に本発明の4種類のインクを使って標準色パッチを印字した。一晩乾燥させた後、色パッチをガラスでカバーしたフレームに装着した。次いでフレームに装着した試験片を5.4Kluxの蛍光褪色ユニットに取り付けた。ユニットの環境を温度24°Cで、相対湿度60%に設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使って、褪色させた色パッチのCIELAB測色値△Eを測定し、曝露しなかった色パッチと比較した。4, 8, 12, 16および20週間経過した時点で各試験片を取り出して△E値を測定した。△E値をKlux・時間に対してプロットして得られる曲線は、4種類の色すべてについて直線を与えた。△E値カットオフ値を7、そして平均1日露光量を5Klux時間として4種類のインクすべての耐光性を計算した結果、60年以上と出た。この値は、従来のカラー写真で得られる最高の値と同等かそれ以上である。したがって、本発明のインクは高水準の耐光性を有するものと判定される。

【0075】耐オゾン性試験

プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に標準色パッチを印字した。Stylus Color 980を使用して、染料をベースにしたプリンタ標準インクで、また、Stylus Photo 2000P(セイコーエプソン社の製品名)を使用して、顔料をベースにしたプリンタ標準インクで、同じ用紙に比較用の色パッチを印字した。一晩乾燥させた後、色パッチをガラス

*いる。表2から分かるように、本発明のインクは、市販の顔料をベースにしたインクよりも普通用紙に対して広いカラーガマットを有している。また、専用紙に対する本発明のインクのカラーガマットは、顔料をベースにした同じ市販のインクと同じカラーガマットを有する。

【0072】

【表2】

でカバーしないフレームに装着した。それから、フレームに装着した試験片をオゾン曝露室に入れた。オゾン室の環境を温度24°C、相対湿度60%、オゾン濃度0.400ppmに設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使って、褪色させた色パッチのCIELAB測色値△Eを測定し、曝露しなかった色パッチと比較した。2, 4および6日間、そして1, 2, 3, 4, 6, 8および10週間経過した時点で各試験片を取り出して△E値を測定した。各インクセットの4種類の色すべてについて△E値対時間のデータが得られた。△E値を時間に対してプロットして得られる曲線は、最初の4または5測定点の間は急傾斜で上昇し、それ以降は次第に直線的な上昇に変化した。本発明のすべてのインクで最終的な△E値は10より小さかった。染料をベースにしたインクのセットを比較すると、シアンの褪色が特に目立ち、最終的な△E値は30より大きかった。顔料をベースにしたインクのセットを比較すると、シアンの褪色が特に目立ち、最終的な△E値は15より大きかった。本発明のインクについてもある程度のオゾン褪色が認められたが、その程度は市販の染料をベースにしたインクおよび顔料をベースにしたインクより小さかった。したがって本発明のインクは高水準の耐オゾン性を有するものと判定される。

【0076】耐水性試験

プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用し、本発明の4種類のインクで、Xerox 4024普通紙に標準色パッチ(2cm×2cm)を印字した。一晩乾燥させたのち、使い捨て1mLピペットを使って脱イオン水1滴を各パッチの中心部に注意深く付着させた。24時間乾燥させたのち、試験片を目で観察した。4種類の色すべてについて、色パッチ上の印字されていない外側への色の移動は認められなかった。したがって、本発明のインクは高水準の耐水性を有するものと判定される。

【0077】耐湿性試験

プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に標準色パッチを印字した。24時間乾燥させたのち、カラーパッチをガラスでカバーしないフレームに装着した。それから、フレームに装着した試験片を湿気試験室に入れた。湿気試験室の環境を温度24°C、相対湿度70%に設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolineを使って、湿気に曝露した色パッチのCIE LAB測色値△Eを測定し、曝露しなかった色パッチと比較した。10, 20, 40, 60および80日間経過した時点で各試験片を取り出して△E値を測定した。サンプリング時間に対する△E値の上昇はわずかであった。4種類の色すべてに対して、データを対数回帰分析*

*によってフィットさせて得られた△E値は、50年間の湿気への曝露で6より小さい値となった。したがって本発明のインクは高水準の耐湿性を有するものと判定される。

【0078】耐摩擦性試験

プリンタStylus Color 980(セイコーエプソン社の製品名)を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン製プレミアム半光沢フォト専用紙にテキストサンプルを印字した。24時間乾燥させたのち、黄色マーカーペン(ゼブラペン2)を使ってテキストの同じ部分を2回連続してこすった。こすった時の概略の圧力を測定するため、摩擦操作は天秤上で行った。摩擦する圧力は2回とも300gで誤差は±50gであった。4種類の色すべてについて、印字されていない部分への色の転写は認められなかった。したがって本発明のインクは高水準の耐摩擦性を有するものと判定される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02
 2H086 BA01 BA02 BA53 BA56 BA59
 BA60 BA62
 4J039 AB01 AD01 AD03 AD09 AE07
 BE02 BE12 BE22 BE30 CA03
 CA06 EA21 EA34 EA35 EA36
 EA38 GA24 GA26 GA27 GA28